

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 8 月 23 日 (23.08.2001)

PCT

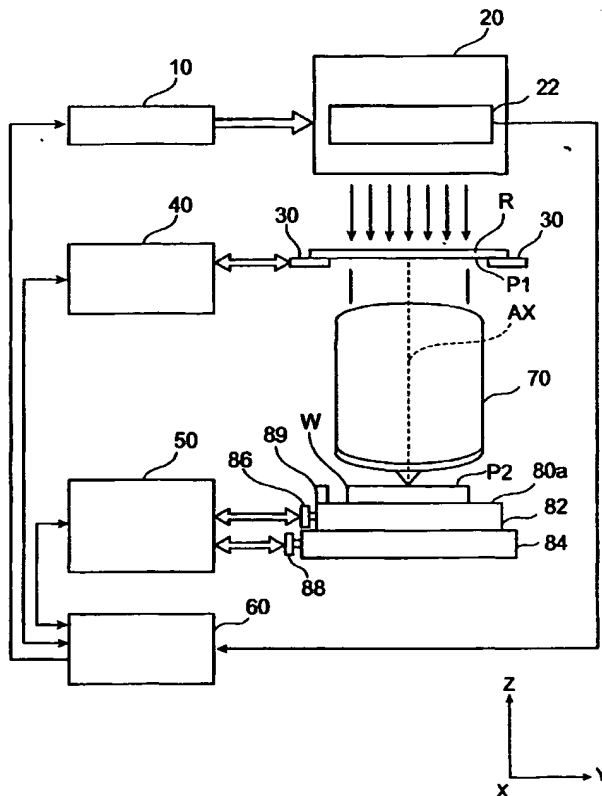
(10) 国際公開番号  
**WO 01/60753 A1**

- (51) 国際特許分類: C03C 3/064, (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社  
3/066, 3/068, H01L 21/027 ニコン (NIKON CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8331  
東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/01154 (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木戸一博 (KIDO, Kazuhiro) [JP/JP]. 杉崎雅彦 (SUGISAKI, Masahiko) [JP/JP]. 松丸志津男 (MATSUMARU, Shizuo) [JP/JP]; 〒100-8331 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 株式会社 ニコン内 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2001 年 2 月 19 日 (19.02.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2000-40686 2000 年 2 月 18 日 (18.02.2000) JP (74) 代理人: 長谷川芳樹, 外 (HASEGAWA, Yoshiki et al.); 〒104-0061 東京都中央区銀座二丁目6番12号 大倉本館 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: OPTICAL GLASS AND PROJECTION ALIGNER USING THE SAME

(54) 発明の名称: 光学ガラス及びそれを用いた投影露光装置



(57) Abstract: An optical glass, characterized in that it has a chemical composition in wt %: SiO<sub>2</sub>: 0 to 14.8 wt %, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 30 to 60 wt %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0 to 17.5 wt %, Li<sub>2</sub>O: 0 to 0.4 wt %, Na<sub>2</sub>O: 0 to 3 wt %, K<sub>2</sub>O: 0 to 3 wt %, K<sub>2</sub>O: 0 to 3 wt %, MgO: 0 to 5 wt %, CaO: 0 to 30 wt %, SrO: 0 to 30 wt %, BaO: 0 to 35 wt %, ZnO: 0 to 20 wt %, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0 to 6.5 wt %, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0 to 15 wt %, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0 to 15 wt %, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0 to 15 wt %, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 0 to 10 wt %, ZrO<sub>2</sub>: 0 to 9.5 wt %, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0 to 1 wt %, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0 to 0.5 wt %, with the proviso that RO (MgO + CaO + SrO + BaO) content is 8 to 35 % in total; and has a refractive index (nd) of 1.52 to 1.65, an Abbe constant (νd) of 55 to 61, and a 80 % transmission wavelength (10 mm thickness, not containing reflection loss) of 330 nm or less.

[続葉有]

WO 01/60753 A1



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

本発明の光学ガラスは、重量比で、 $\text{SiO}_2$  0~14.8 wt %、 $\text{B}_2\text{O}_3$  30~60 wt %、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0~17.5 wt %、 $\text{Li}_2\text{O}$  0~0.4 wt %、 $\text{Na}_2\text{O}$  0~3 wt %、 $\text{K}_2\text{O}$  0~3 wt %、 $\text{MgO}$  0~5 wt %、 $\text{CaO}$  0~30 wt %、 $\text{SrO}$  0~30 wt %、 $\text{BaO}$  0~35 wt %、ただし  $\text{RO}$  ( $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ ) が 8~35 wt %、 $\text{ZnO}$  0~20 wt %、 $\text{La}_2\text{O}_3$  0~6.5 wt %、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  0~15 wt %、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  0~15 wt %、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  0~10 wt %、 $\text{ZrO}_2$  0~9.5 wt %、 $\text{As}_2\text{O}_3$  0~1 wt %、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0~0.5 wt %、の範囲の組成を有し、屈折率 ( $n_d$ ) が 1.52~1.65、アッペ数 ( $\nu_d$ ) が 55~61、80%透過波長 (10mm 厚、反射損失を含まない) が 330nm 以下であることを特徴とする。

## 明細書

光学ガラス及びそれを用いた投影露光装置

### 技術分野

5 本発明は、 $B_2O_3-R_2O$ （ただし、RはMg、Ca、Sr及びBaを示す。）の基本組成からなり、屈折率（ $n_d$ ）が1.52～1.65、アッペ数（ $\nu_d$ ）が55～61、80%透過波長（10mm厚、反射損失を含まない）が330nm以下である光学ガラス及びそれを用いた投影露光装置に関する。

### 背景技術

10 近年、光学系の用途拡大に伴い、紫外域の波長を使用した光学ガラスの設計がなされる機会が増加してきている。このため、種々の光学恒数を有し、優れた紫外域透過率を有する光学ガラスの開発に対する要求が年々大きくなってきている。

従来から屈折率（ $n_d$ ）が1.52～1.65、アッペ数（ $\nu_d$ ）が55～61の範囲の光学恒数を持つ光学ガラスは数多く知られており、 $SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-BaO$ 系に代表される光学ガラスは既に広く製造されている。

15 例えば、特開平 11-79781 号公報には、上記の光学恒数を有する化学的耐久性に優れた光学ガラスとして、 $SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-La_2O_3-CaO-Li_2O$ 系の光学ガラスが開示されている。また、特開昭 62-87433 号公報には、上記の光学恒数を有し高い紫外域透過率を有する光学ガラスとして、80%透過波長（10mm厚、反射損失を含まない）が340nm以下である $SiO_2-B_2O_3-BaO$ 系の光学ガラスが開示されている。

20 更に、特開平 03-93644 号公報には、80%透過波長（10mm厚、反射損失を含まない）が320nm以下である $SiO_2-B_2O_3-BaO$ 系の光学ガラスが開示されている。なお、本明細書において、「80%透過波長（10mm厚、反射損失を含まない）」とは、JOGIS 17-1982「光学ガラスの内部透過率の測定」に基づいて測定される波長である。

25 具体的には、10mm厚の試料に光を照射し、当該試料の反射損失を含まないときの分光透過率を測定し、得られる分光透過率が80%であるとき（当該試料に照射された全光線中の80%が透過できるとき）の照射光の波長（nm）を示す。

## 発明の開示

しかしながら、上記従来の光学ガラス中に当該光学ガラスの化学的耐久性確保等の目的で導入されている  $\text{SiO}_2$  は、ガラスの溶融に必要とされる温度を高くしてしまう。そのため、光学ガラスの製造工程において、るつぼの材料や炉の材料等から光学ガラスへ不純物が混入し易くなるので、得られる光学ガラスの紫外域透過率が低下が問題となっていた。また、上記従来の光学ガラス中に当該光学ガラスの屈折率を高める目的で導入されている  $\text{La}_2\text{O}_3$  も、多量に導入すると光学ガラスの紫外域透過率を低下させてしまう。

本発明は、上記従来の光学ガラスの諸問題を鑑みてなされたものであり、屈折率 ( $n_d$ ) が 1.52~1.65、アッペ数 ( $\nu_d$ ) が 55~61、80%透過波長 (10mm 厚、反射損失を含まない) が 330nm 以下であり、優れた i 線透過率を有する光学ガラス及びそれを用いた高い解像度を得ることが可能な投影露光装置を提供することを目的とする。

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、 $\text{B}_2\text{O}_3$ -R0 (ただし、R は Mg、Ca、Sr 及び Ba を示す。) 系の光学ガラスにおいて、構成成分の組成比を特定の範囲に調節することにより、先に述べた所定の光学恒数を有し、高い紫外域透過率を有する光学ガラスが得られることを見だし、本発明に到達した。

すなわち、本発明の光学ガラスは、重量比で、 $\text{SiO}_2$  0~14.8 wt %、 $\text{B}_2\text{O}_3$  30~60 wt %、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0~17.5 wt %、 $\text{Li}_2\text{O}$  0~0.4 wt %、 $\text{Na}_2\text{O}$  0~3 wt %、 $\text{K}_2\text{O}$  0~3 wt %、 $\text{MgO}$  0~5 wt %、 $\text{CaO}$  0~30 wt %、 $\text{SrO}$  0~30 wt %、 $\text{BaO}$  0~35 wt %、ただし R0 ( $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ ) が 8~35 wt %、 $\text{ZnO}$  0~20 wt %、 $\text{La}_2\text{O}_3$  0~6.5 wt %、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  0~15 wt %、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  0~15 wt %、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  0~10 wt %、 $\text{ZrO}_2$  0~9.5 wt %、 $\text{As}_2\text{O}_3$  0~1 wt %、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0~0.5 wt %、の範囲の組成を有し、屈折率 ( $n_d$ ) が 1.52~1.65、アッペ数 ( $\nu_d$ ) が 55~61、80%透過波長 (10mm 厚、反射損失を含まない) が 330nm 以下であることを特徴と

する。

このような構成成分の組成を有する光学ガラスは、屈折率( $n_d$ )が1.52~1.65、アッペ数( $v_d$ )が55~61、80%透過波長(10mm厚、反射損失を含まない)が330nm以下であり、優れたi線透過率を有する。

- 5       更に、本発明の投影露光装置は、露光光源と、パターン原像の形成されたレチクルと、露光光源から出力される光をレチクルに照射する照射光学系と、レチクルから出力されるパターン像を感光基板上に投影する投影光学系と、レチクルと感光基板の位置合わせを行うアライメント系と、を有する投影露光装置であって、照射光学系を構成する光学ガラス、投影光学系を構成する光学ガラス及びレチクルのうち少なくとも一部が、本発明の光学ガラスからなるものであることを特徴とする。
- 10

前述の本発明の光学ガラスにより構成した光学系を備えることにより、本発明の投影露光装置は、優れた解像度を得ることができる。

#### 図面の簡単な説明

- 15       図1は、本発明の投影露光装置の一例を示す概略構成図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、場合により図面を参照しつつ本発明について詳細に説明する。

先ず、本発明の光学ガラスについて説明する。本発明の光学ガラスは、構成成分の組成比が先に述べた条件を満たしている。

- 20       上記の本発明の光学ガラスの各構成成分中、 $B_2O_3$ 成分はガラス形成酸化物であり、本発明の光学ガラスの必須成分である。 $B_2O_3$ の含有量が30wt%以下であると、ガラスの失透性が高まり、一方、 $B_2O_3$ の含有量が60wt%を超えると、ガラスの化学的耐久性が著しく悪化する。上記の観点から、 $B_2O_3$ の含有量は35~60wt%であることが好ましく、35~55wt%であることがより好ましい。

- 25       R0は、光学ガラスの屈折率の調整及び失透の抑制効果の向上に有用であり、本発明の光学ガラスの必須成分である。ここで、本明細書において、RはMg、Ca、Sr

及び Ba を示す。従って、R0 とは、MgO、CaO、SrO 又は BaO を示す。また、「R0 (MgO+CaO+SrO+BaO) が 8~35 wt %、」とは、「光学ガラス中の R0 の含有量が 8~35 wt %であること、すなわち、MgO の含有量 [wt %] と、CaO の含有量 [wt %] と、SrO の含有量 [wt %] と、BaO の含有量 [wt %] との総和が 8~35 wt %」であることを示す。ここで、R0 の含有量が 8wt %未満となると所望の屈折率が得られない。一方、R0 の含有量が 35wt %を超えると、失透の発生する傾向が増大するとともに、光学ガラスの化学的耐久性も低下する。上記の観点から、R0 の含有量は 8~26 wt %であることが好ましく、15~26 wt %であることがより好ましい。

10      ただし、R0(MgO+CaO+SrO+BaO) が 8~35 wt %の条件を満たしている場合であっても、R0 のひとつである MgO の含有量が 5wt %を超えると失透の発生する傾向が増大するとともに、光学ガラスの化学的耐久性も低下してしまう。

15      同様に、R0(MgO+CaO+SrO+BaO) が 8~35 wt %の条件を満たしている場合であっても、CaO の含有量が 30wt %を超えると失透の発生する傾向が増大するとともに、光学ガラスの化学的耐久性も低下する。このような観点から、CaO の含有量は 0~26 wt %であることが好ましい。

20      同様に、R0 (MgO+CaO+SrO+BaO) が 8~35 wt %の条件を満たしている場合であっても、SrO の含有量が 30wt %を超えると失透の発生する傾向が増大するとともに、光学ガラスの化学的耐久性も低下する。このような観点から、SrO の含有量は 0~26 wt %であることが好ましい。

25      同様に、R0 (MgO+CaO+SrO+BaO) が 8~35 wt %の条件を満たしている場合であっても、BaO の含有量が 35wt %を超えると失透の発生する傾向が増大するとともに、光学ガラスの化学的耐久性も低下する。このような観点から、BaO の含有量は 0~26 wt %であることが好ましい。

25      SiO<sub>2</sub> はガラス形成酸化物であり、光学ガラスの安定性及び化学的耐久性の向上に効果があるため必要に応じて添加する成分である。しかし、SiO<sub>2</sub> の含有量が 14.8

w t %を超えると、光学ガラスの熔融温度が高くなり、製造工程におけるるつぼや炉の構成材料等から光学ガラスへの不純物の混入量が多くなってしまふ。その結果、光学ガラスの紫外域透過率が低下してしまふ。上記の観点から、 $\text{SiO}_2$ の含有量は0~10 w t %であることが好ましく、0~5 w t %であることがより好ましい。

$\text{Al}_2\text{O}_3$ は光学ガラスの化学的耐久性向上に効果があるため必要に応じて添加する成分である。しかし、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量が17.5 w t %を超えると、光学ガラスの熔融性が悪化する。光学ガラスの良好な化学的耐久性と熔融性を得る観点から、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量は5~17.5 w t %であることが好ましく、9~17.5 w t %であることがより好ましい。

また、光学ガラスの構成成分として $\text{Al}_2\text{O}_3$ を添加する場合には、光学ガラスをより低温で熔融可能とする観点から、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{B}_2\text{O}_3$ とのモル比が0.20より小さくなるように $\text{Al}_2\text{O}_3$ を添加することが好ましい。なお、本明細書において、「 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{B}_2\text{O}_3$ とのモル比」とは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の物質質量[m o l]を $\text{B}_2\text{O}_3$ の物質質量[m o l]で除した値である。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{B}_2\text{O}_3$ とのモル比が0.20以上になると、化学的耐久性が低下する。

$\text{Li}_2\text{O}$ は、光学ガラスの熔融性を向上させるために必要に応じて添加する成分である。 $\text{Li}_2\text{O}$ の含有量が0.4 w t %以上であると光学ガラスの化学的耐久性が低下する。また、るつぼの構成材料が侵食される傾向が大きくなり、製造中に不純物が光学ガラスに混入し、その紫外域透過率を低下させてしまふ恐れがある。

$\text{Na}_2\text{O}$ は、光学ガラスの熔融性を向上させるために必要に応じて添加する成分である。 $\text{Na}_2\text{O}$ の含有量が3 w t %以上であると光学ガラスの化学的耐久性が低下する。また、るつぼの構成材料が侵食される傾向が大きくなり、製造中に不純物が光学ガラスに混入し、その紫外域透過率を低下させてしまふ恐れがある。このような観点から、 $\text{Na}_2\text{O}$ の含有量は0~1 w t %であることが好ましく、0~0.5 w t %であることがより好ましい。

$K_2O$  は、光学ガラスの溶融性を向上させるために必要に応じて添加する成分である。 $K_2O$  の含有量が 3 wt % 以上であると光学ガラスの化学的耐久性が低下する。また、るつぼの構成材料が侵食される傾向が大きくなり、製造中に不純物が光学ガラスに混入し、その紫外域透過率を低下させてしまう恐れがある。このよ  
5 うな観点から、 $K_2O$  の含有量は 0 ~ 1 wt % であることが好ましく、0 ~ 0.5 wt % であることがより好ましい。

ここで、前述の R0 と同様に、上記の  $Li_2O$ 、 $Na_2O$  及び  $K_2O$  を  $X_2O$  (X は Li、Na 及び K を示す。) として表した場合、光学ガラス中の  $X_2O$  の含有量 (以下、「 $X_2O(Li_2O+Na_2O+K_2O)$ 」とする。) は、0 ~ 1 wt % であることが好ましい。なお、  
10 「 $X_2O(Li_2O+Na_2O+K_2O)$ 」とは、「光学ガラス中の  $Li_2O$  の含有量 [wt %] と、 $Na_2O$  の含有量 [wt %] と、 $K_2O$  の含有量 [wt %] との総和を示す。このようにすれば、化学的耐久性を低下させることなく溶融性を向上させることができる。このような観点から、 $X_2O$  の含有量は 8 ~ 26 wt % であることがより好ましく、15 ~ 26 wt % であることが更に好ましい。

$ZnO$  は、光学ガラスの溶融温度を低下させる効果を有しており、光学ガラスの屈折率の調整にも有効であるため、必要に応じて添加する成分である。しかし、 $ZnO$  の含有量が 20 wt % を超えると、るつぼの構成材料が侵食される傾向が大きくなり、製造中に不純物が光学ガラスに混入し、その紫外域透過率を低下させてしまう恐れがある。また、光学ガラスの失透の抑制効果が低下してしまう。更  
20 に、光学ガラスの化学的耐久性も低下する。このような観点から、 $ZnO$  の含有量は 3 ~ 16 wt % であることが好ましく、3 ~ 12 wt % であることが好ましい。

$La_2O_3$  は、光学ガラスの屈折率の向上と化学的耐久性の向上に対して効果があるため、必要に応じて添加する成分である。しかし、 $La_2O_3$  の含有量が 6.5 wt % を超えると、 $La_2O_3$  の原料中に含まれる不純物が光学ガラス中に混入し易くなり、そ  
25 の紫外域透過率を低下させてしまう。また、光学ガラスの溶融温度も高くなる。

$Gd_2O_3$  は、光学ガラスの屈折率の向上と化学的耐久性の向上に対して効果がある



ため、必要に応じて添加する成分である。しかし、 $Gd_2O_3$ の含有量が15wt%を超えると失透の抑制効果が低下する。また、光学ガラスの溶融温度も高くなる。このような観点から、 $Gd_2O_3$ の含有量は0~12wt%であることが好ましい。

5  $Y_2O_3$ は、光学ガラスの屈折率の向上と化学的耐久性の向上に対して効果があるため、必要に応じて添加する成分である。しかし、 $Y_2O_3$ の含有量が15wt%を超えると失透の抑制効果が低下する。また、光学ガラスの溶融温度も高くなる。このような観点から、 $Y_2O_3$ の含有量は0~12wt%であることが好ましい。

10  $Ta_2O_5$ は、光学ガラスの屈折率の向上と化学的耐久性の向上に対して効果があるため、必要に応じて添加する成分である。しかし、 $Ta_2O_5$ の含有量が10wt%を超えると失透の抑制効果が低下する。また、光学ガラスの溶融温度も高くなる。このような観点から、 $Ta_2O_5$ の含有量は0~8wt%であることが好ましく、0~6wt%であることが好ましい。

15  $ZrO_2$ は、光学ガラスの屈折率の向上と化学的耐久性の向上に対して効果があるため、必要に応じて添加する成分である。しかし、 $ZrO_2$ の含有量が9.5wt%を超えると失透の抑制効果が低下する。また、光学ガラスの溶融温度も高くなる。このような観点から、 $ZrO_2$ の含有量は0~8wt%であることが好ましく、0~5wt%であることが好ましい。

20  $As_2O_3$ は、脱泡促進剤として有効であるため、必要に応じて添加する成分である。 $As_2O_3$ の含有量が1wt%を超えると光学ガラスの紫外域透過率を著しく低下させてしまう。

$Sb_2O_3$ は、脱泡促進剤として有効であるため、必要に応じて添加する成分である。 $Sb_2O_3$ の含有量が0.5wt%を超えると光学ガラスの紫外域透過率を著しく低下させてしまう。 $Sb_2O_3$ 成分は極微量でも光学ガラスの紫外域透過率を著しく低下させるため、 $Sb_2O_3$ の含有量は0~0.3wt%であることが好ましい。

25 また、本発明の光学ガラスは、前述の構成材料を以下のような組成比で含有していることが好ましい。すなわち、重量比で、 $SiO_2$  0~14.8wt%、 $B_2O_3$  30

5 ~60 wt %、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  5~17.5 wt %、 $\text{Li}_2\text{O}$  0~0.4 wt %、 $\text{Na}_2\text{O}$  0~1 wt %、 $\text{K}_2\text{O}$  0~1 wt %、ただし  $\text{X}_2\text{O}$  ( $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ) が 0~1 wt %、 $\text{MgO}$  0~5 wt %、 $\text{CaO}$  0~30 wt %、 $\text{SrO}$  0~30 wt %、 $\text{BaO}$  0~35 wt %、ただし  $\text{RO}$  ( $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ ) が 8~26 wt %、 $\text{ZnO}$  3~16 wt %、 $\text{La}_2\text{O}_3$  0~6.5 wt %、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  0~15 wt %、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  0~15 wt %、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  0~10 wt %、 $\text{ZrO}_2$  0~9.5 wt %、 $\text{As}_2\text{O}_3$  0~1 wt %、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0~0.5 wt %、の範囲の組成を有していることが好ましい。このような組成の光学ガラスは、80%透過波長 (10mm 厚、反射損失を含まない) が 300nm 以下となり、より優れた i 線透過率を示す。

10 次に、本発明の光学ガラスの製造方法は特に限定されるものではなく、公知の製造方法により製造することができる。例えば、本発明の光学ガラスは、主としてガラス原料、ガラスカレット、ガラスフリット等を溶融する溶融工程と、溶融したガラスを冷却、固化、成形するガラスバルク成形工程と、そのガラスバルクを熱処理するガラスバルク熱処理工程と、熱処理済みのガラスバルクからガラスの切り出しを行うガラスバルク切断工程と、切り出したガラスの熱処理を行うガラス部材の熱処理とから構成される通常の製造方法により製造することができる。

15 なお、本発明の光学ガラスの各構成成分の原料について、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$  以外の成分は同一の化学式 (組成式) で表される原料を使用することができる。 $\text{B}_2\text{O}_3$  については  $\text{H}_3\text{BO}_3$  を使用することができる。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  については  $\text{Al}(\text{OH})_3$  を使用することができる。 $\text{Li}_2\text{O}$  については  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  又は  $\text{LiNO}_3$  を使用することができる。 $\text{Na}_2\text{O}$  については  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  又は  $\text{NaNO}_3$  を使用することができる。 $\text{K}_2\text{O}$  については  $\text{K}_2\text{CO}_3$  又は  $\text{KNO}_3$  を使用することができる。 $\text{MgO}$  については  $\text{MgCO}_3$  を使用することができる。 $\text{CaO}$  については  $\text{CaCO}_3$  を使用することができる。 $\text{SrO}$  については  $\text{SrCO}_3$  を使用することができる。 $\text{BaO}$  については  $\text{BaCO}_3$  又は  $\text{Ba}_2(\text{NO}_3)_2$  を使用することができる。

25 図 1 は、本発明の投影露光装置の一例の概略構成図を示す。図 1 において、投影光学系 70 の光軸に平行な方向を Z 方向、紙面内にあつて Z 方向に垂直な方向

をY方向、紙面及びZ方向に垂直な方向をX方向とする。

図1に示す投影露光装置は、主として露光光源10と、パターン原像の形成されたレチクルRと、露光光源10から出力される光をレチクルRに照射する照射光学系20と、レチクルRから出力されるパターン像をウェハ（感光基板）W上に投影する投影光学系70と、レチクルRとウェハWの位置合わせを行うアライメント系22とから構成されている。そして、照射光学系20を構成する光学ガラス、投影光学系70を構成する光学ガラス及びレチクルRのうち少なくとも一部が、本発明の光学ガラスからなる。

ウェハWは、レベリングステージ（図示せず）上に載置され、このレベリングステージは、駆動モーター86により投影光学系70の光軸方向（Z方向）に微動可能なZステージ82上に設置されている。Zステージ82は、駆動モーター88よりステップ・アンド・リピート方式で2次元方向（XY）方向に移動可能なXYステージ84に載置されている。レチクルRは水平面内で2次元移動可能なレチクルステージ30上に載置されている。露光光源10からの露光光は、照射光学系20を介してレチクルRに形成されたパターンを均一に照明し、レチクルRのパターン像は投影光学系70によってウェハWのショット領域に露光転写される。この露光光には、436nm（g線）、365nm（i線）等の波長を有する露光光を用いることができる。

XYステージ84は、ウェハW上の1つのショット領域に対するレチクルRのパターンの転写露光が終了すると、ウェハWの次のショット領域が投影光学系70の露光領域と一致するようにステッピング移動される。ウェハWが載置されたレベリングステージの2次元的な位置はレベリングステージに固定された移動鏡89との距離をレーザー干渉計（図示せず）で計測することによって、例えば0.01μm程度の分解能で常時モニターされており、レーザー干渉計の出力はステージコントロール系50に供給されている。

レチクルRはレチクルステージ30上で、レチクルR上の転写パターンの中心

が投影光学系70の光軸AXと一致するように位置決めされる。レチクルRの位置決めは、レチクルRの外周付近に設けられた複数のレチクルアライメントマーク（レチクルマーク）を用いて行われる。レチクルマークは、X方向の位置決めを行うためのレチクルマークと、Y方向の位置決めを行うためのレチクルマークの2種類のものが設けられている。アライメント系22は、露光光源10から露光光の一部を分岐して取り出した露光光を照明光（アライメント光）として使用する。アライメント系22は各レチクルアライメントマークの位置に1つずつ設けられている。

照射光学系20を通過した照明光は、レチクルRのパターン領域の外側に設けられたレチクルマークに入射する。レチクルマークは、例えば、パターン周囲の不透明部に形成された矩形の透明窓からなる。レチクルマーク部で反射されたアライメント光は、アライメント系22に再び入射する。一方レチクルマークを通過したアライメント光は、投影光学系70を通過してウェハW上の各ショット領域の周囲に設けられた基板アライメントマーク（ウェハマーク）上に入射する。ウェハマークは各ショット領域の周囲にそれぞれ設けるのではなく、ウェハの所定の位置、例えばウェハの外周部領域にのみ設けてもよい。ウェハマークもレチクルマークに対応してX方向の位置決めを行うためのウェハマークと、Y方向の位置決めを行うためのウェハマークの2種類のものが設けられている。ウェハマークからの反射光は入射光と逆の経路を辿り、投影光学系70、レチクルマーク部を通過してアライメント系22に再び入射する。

このようにしてアライメント系22は、レチクルRとウェハWとからのアライメント光の反射を入力することにより、レチクルRとウェハWとの相対的な位置を検出する。このアライメント系22の出力は主制御系60に供給される。そして主制御系60の出力がレチクル交換系40とステージコントロール系50に供給されることにより、レチクルRとウェハWとの空間的な位置が調整される。その結果、ウェハW上の各ショット領域に形成されているパターンと、これから転

写露光するレチクルRのパターン像との重ね合わせ精度を高精度に維持することができる。照射光学系20は、被照射物体としてのレチクルR上をスリット状に均一照明する。また、投影光学系70は、レチクルRの表面P1と、ウェハWの表面P2との間に配置される。

- 5        このように本発明の光学ガラス部材により構成された投影光学系70、照射光学系20及びレチクルRを備えることにより透過率が向上するので、解像度の高い投影露光装置を得ることが可能となる。

- 以下、実施例を挙げて本発明について詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下に示す実施例の光学ガラスの各構成成分の原料について、 $B_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$  以外の成分は同一の化学式（組成式）で表される原料を使用した。 $B_2O_3$ については原料として $H_3BO_3$ を使用した。 $Al_2O_3$ については原料として $Al(OH)_3$ を使用した。 $Li_2O$ については原料として $Li_2CO_3$ を使用した。 $Na_2O$ については原料として $Na_2CO_3$ を使用した。 $K_2O$ については原料として各実施例ごとに $K_2CO_3$ と $KNO_3$ の両方を使用した。 $MgO$ については原料として $MgCO_3$ を使用した。 $CaO$ については原料として $CaCO_3$ を使用した。 $SrO$ については原料として $SrCO_3$ を使用した。 $BaO$ については原料として各実施例ごとに $BaCO_3$ と $Ba_2(NO)_3$ の両方を使用した。
- 10  
15

#### 【実施例1】

- 表1に示した成分組成を有する光学ガラス（テストピース；100g）を以下の手順で製造した。まず、石英るつぼに表1に示した成分に対応する種類と量の原料を導入し、十分に混合しながら大気中、1150～1300℃の条件の下で溶融させた。次に、石英るつぼ内の内容物を白金るつぼ内に移し、大気中、1200～1300℃の条件の下で15分間清澄（refining）させて内容物内の気泡を除去した。次に、白金るつぼ内の内容物を攪拌均質化した。次に、白金るつぼ内の内容物を、予め500℃の温度に調節された鋳型中に鋳込み、徐冷した。次に、徐冷後のガラスを切断及び研磨し、100gのテストピースを得た。
- 20  
25

## [実施例 2 ～ 実施例 11]

表 1 又は表 2 に示した成分組成となるように、各原料の種類と使用量を変更した以外は実施例 1 と同様にして各光学ガラスのテストピース(100 g)を製造した。

## &lt;光学ガラスの評価試験&gt;

- 5 JOGIS 01-1975「光学ガラスの屈折率の測定方法」に基づいて、実施例 1 ～ 実施例 11 の各光学ガラスの屈折率 ( $n_d$ ) とアッベ数 ( $\nu_d$ ) とを測定した。また、実施例 1 ～ 実施例 11 の各光学ガラスを 10mm 厚にそれぞれ加工し、JOGIS 17-1982「光学ガラスの内部透過率の測定」に基づいて、各光学ガラスの反射損失を含まないときの分光透過率を測定し、得られる分光透過率が 80% であるときの照射
- 10 光の波長 (nm) を測定した。これらの結果を、表 1 及び表 2 に示す。

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
SiO <sub>2</sub> (wt %)	5.0	10.0		14.8	1.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt %)	44.5	44.6	43.1	39.0	60.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt %)		9.5		9.4	17.5
Li <sub>2</sub> O(wt %)			0.4		
Na <sub>2</sub> O(wt %)					2.0
K <sub>2</sub> O(wt %)					3.0
MgO(wt %)			5.0		
CaO(wt %)		9.2		9.0	
SrO(wt %)			10.0		8.0
BaO(wt %)	35.0	14.7		14.5	
ZnO(wt %)		5.9	20.0	10.7	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt %)			6.5		
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt %)	15.0				8.5
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt %)		6.0	15.0	2.4	
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (wt %)					
ZrO <sub>2</sub> (wt %)					
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt %)		0.1		0.1	
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt %)	0.5				
total(wt %)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
X <sub>2</sub> O(wt %)	0.0	9.5	0.4	9.4	19.5
RO(wt %)	35.0	23.9	15.0	23.6	8.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> とB <sub>2</sub> O <sub>3</sub> とのモル比	0.000	0.146	0.000	0.164	0.100
屈折率 (nd)	1.61348	1.59378	1.64699	1.59362	1.52796
アッペ数 (v <sub>d</sub> )	60.8	60.0	56.4	59.5	59.2
溶融温度(℃)	1250	1300	1200	1300	1250
80%透過波長(nm)	312	292	330	251	326

【表2】

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
SiO <sub>2</sub> (wt %)	5.0	14.5	9.0	14.3		12.4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt %)	47.5	30.0	45.0	40.3	50.5	41.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt %)	12.0	1.0		9.5	14.6	9.4
Li <sub>2</sub> O(w t %)						
Na <sub>2</sub> O(w t %)			3.0			
K <sub>2</sub> O(w t %)			3.0			
MgO(w t %)		1.0		0.5		
CaO(w t %)	8.4	30.0		8.7	7.6	9.1
SrO(w t %)			30.0			
BaO(w t %)	14.3	4.0		14.7	13.8	14.6
ZnO(w t %)	6.8			5.9	7.7	8.3
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (w t %)		3.5				
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (w t %)		5.5				
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (w t %)	5.9			5.9	5.8	4.2
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (w t %)			10.0			
ZrO <sub>2</sub> (w t %)		9.5				
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (w t %)	0.1	1.0		0.1	0.1	0.1
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (w t %)						
Total(w t %)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
X <sub>2</sub> O(w t %)	12.0	1.0	3.0	9.5	14.6	9.4
RO(w t %)	22.6	35.0	30.0	23.9	21.4	23.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> とB <sub>2</sub> O <sub>3</sub> とのモル比	0.173	0.011	0.000	0.081	0.197	0.154
屈折率 (nd)	1.59270	1.64983	1.61123	1.59330	1.59163	1.59370
アッペ数 (vd)	59.5	55.0	58.1	60.0	59.0	59.7
熔融温度(℃)	1250	1300	1250	1300	1200	1250
80%透過波長(nm)	272	327	330	287	252	271



**産業上の利用可能性**

以上説明したように、本発明によれば、屈折率 ( $n_d$ ) が 1.52~1.65、アッペ数 ( $\nu_d$ ) が 55~61、80%透過波長 (10mm 厚、反射損失を含まない) が 330nm 以下であり、優れた化学的耐久性、優れた失透の抑制効果、優れた i 線透過率を有する光学ガラス及びそれを用いた高い解像度を得ることが可能な投影露光装置を提供することができる。

5

## 請求の範囲

### 1. 重量比で、

$\text{SiO}_2$  0~14.8 wt %、

5  $\text{B}_2\text{O}_3$  30~60 wt %、

$\text{Al}_2\text{O}_3$  0~17.5 wt %、

$\text{Li}_2\text{O}$  0~0.4 wt %、

$\text{Na}_2\text{O}$  0~3 wt %、

$\text{K}_2\text{O}$  0~3 wt %、

10  $\text{MgO}$  0~5 wt %、

$\text{CaO}$  0~30 wt %、

$\text{SrO}$  0~30 wt %、

$\text{BaO}$  0~35 wt %、

ただし  $\text{RO}$  ( $\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$ ) が 8~35 wt %、

15  $\text{ZnO}$  0~20 wt %、

$\text{La}_2\text{O}_3$  0~6.5 wt %、

$\text{Gd}_2\text{O}_3$  0~15 wt %、

$\text{Y}_2\text{O}_3$  0~15 wt %、

$\text{Ta}_2\text{O}_3$  0~10 wt %、

20  $\text{ZrO}_2$  0~9.5 wt %、

$\text{As}_2\text{O}_3$  0~1 wt %、

$\text{Sb}_2\text{O}_3$  0~0.5 wt %、

の範囲の組成を有し、屈折率 ( $n_d$ ) が 1.52~1.65、アッペ数 ( $\nu_d$ ) が 55~61、  
80%透過波長 (10mm 厚、反射損失を含まない) が 330nm 以下である光学ガラス。

25 2.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{B}_2\text{O}_3$  とのモル比が 0.20 より小さい請求項 1 に記載の光学ガラス。

### 3. 重量比で、

SiO<sub>2</sub> 0~14.8 wt %、

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30~60 wt %、

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5~17.5 wt %、

Li<sub>2</sub>O 0~0.4 wt %、

5 Na<sub>2</sub>O 0~1 wt %、

K<sub>2</sub>O 0~1 wt %、

ただし X<sub>2</sub>O (Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) が 0~1 wt %、

MgO 0~5 wt %、

CaO 0~30 wt %、

10 SrO 0~30 wt %、

BaO 0~35 wt %、

ただし R<sub>0</sub> (MgO+CaO+SrO+BaO) が 8~26 wt %、

ZnO 3~16 wt %、

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~6.5 wt %、

15 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~15 wt %、

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~15 wt %、

Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~10 wt %、

ZrO<sub>2</sub> 0~9.5 wt %、

As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~1 wt %、

20 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~0.5 wt %、

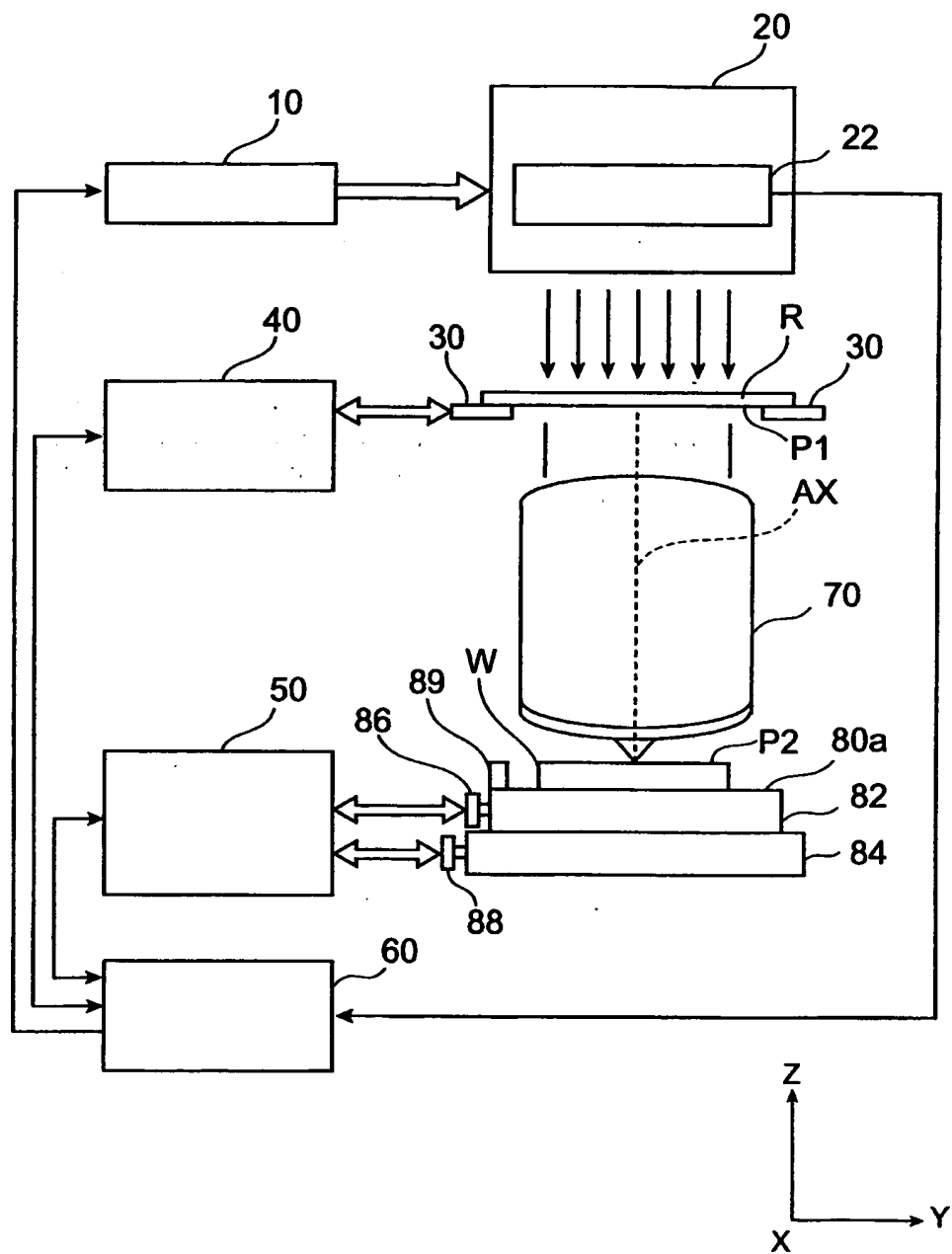
の範囲の組成を有し、80%透過波長(10mm厚、反射損失を含まない)が300nm以下である請求項1に記載の光学ガラス。

4. 露光光源と、パターン原像の形成されたレチクルと、前記露光光源から出力される光を前記レチクルに照射する照射光学系と、前記レチクルから出力されるパターン像を感光基板上に投影する投影光学系と、前記レチクルと前記感光基板の位置合わせを行うアライメント系と、を有する投影露光装置であって、

25

前記照射光学系を構成する光学ガラス、前記投影光学系を構成する光学ガラス及び前記レチクルのうち少なくとも一部が、請求項 1 に記載の光学ガラスからなるものである、投影露光装置。

**图 1**



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01154

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C03C3/064, C03C3/066, C03C3/068, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C03C1/00-14/00, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 54-3115, A (Obara Kougaku Glass Seizousho K.K.), 11 January, 1979 (11.01.79), Claims; table 1 (Family: none)	1-3 4
X Y	US, 5340778, A (Scott Glaswerke), 23 August, 1994 (23.08.94), Claims & JP, 6-87627, A, Claims	1, 3 4
Y	JP, 9-252043, A (Nikon Corporation), 22 September, 1997 (22.09.97), Claims; Par. Nos. [0002] to [0008] (Family: none)	4
Y	JP, 10-340846, A (Nikon Corporation), 22 December, 1998 (22.12.98), Claims; Par. Nos. [0019] to [0028] (Family: none)	4
A	US, 4642297, A (Scott Glaswerke), 10 February, 1987 (10.02.87), Claims & JP, 58-172241, A, Claims	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 April, 2001 (06.04.01)Date of mailing of the international search report  
17 April, 2001 (17.04.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. <sup>7</sup> C03C3/064, C03C3/066, C03C3/068, H01L21/027		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. <sup>7</sup> C03C1/00-14/00, H01L21/027		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926年-1996年 日本国公開実用新案公報 1971年-2001年 日本国登録実用新案公報 1994年-2001年 日本国実用新案登録公報 1996年-2001年		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 54-3115, A (株式会社小原光学硝子製造所) 11. 1月. 1979 (11. 01. 79), 特許請求の範囲, 第1表 (ファミリーなし)	1-3 4
X Y	US, 5340778, A (Scott Glaswerke) 23. 8月. 1994 (23. 08. 94), 特許請求の範囲 & JP, 6-87627, A, 特許請求の範囲	1, 3 4
Y	JP, 9-252043, A (株式会社ニコン) 22. 9月. 1997 (22. 09. 97), 特許請求の範囲, 第【0002】 - 【0008】 段落 (ファミリーなし)	4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	06. 04. 01	国際調査報告の発送日 17. 04. 01
国際調査機関の名称及びあて先	日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 武重 竜男 電話番号 03-3581-1101 内線 3463

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 10-340846, A(株式会社ニコン)22. 12月. 1998(22. 12. 98), 特許請求の範囲, 第【0019】 - 【0028】 段落 (ファミリーなし)	4
A	US, 4642297, A(Scott Glaswerke)10. 2月. 1987(10. 02. 87), 特許請求の範囲&JP, 58-172241, A, 特許請求の範囲	1-4